

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



Rec'd PCT/PTO 07 OCT 2004



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Oktober 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/085016 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 2/08, 2/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/03744

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. April 2003 (10.04.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 15 976.9 11. April 2002 (11.04.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LUINSTRÄ, Gerrit
[NL/DE]; Burgstrasse 6, 68165 Mannheim (DE).

(74) Anwalt: POHL, Michael; Reitstötter, Kinzebach & Part-
ner (GbR), Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

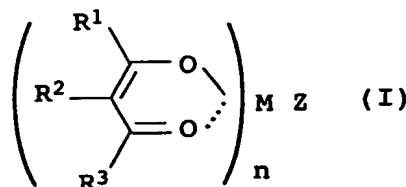
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PRODUCTION OF POLYOXYMETHYLENE AND SUITABLE (III) CATALYSTS

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG VON POLYOXYMETHYLEN UND DAFÜR GEEIGNETE KATALYSATOREN III



(57) Abstract: A method for the production of polyoxymethylene is disclosed by the bringing in contact of a formaldehyde source with a catalyst of formula (I), where M = TiO, ZrO, HfO, VO, CrO₂, MoO₂, WO₂, MnO₂, ReO₂, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Zn, Cd, Hg, Sn, SnO or PbO, R¹, R² and R³ independently = a group chosen from H, alkyl, aryl, or aralkyl, where the group can be completely or partly halogenated, Z = an anion and n = 1 or 2.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylen durch Inkontaktbringen einer Formaldehydquelle mit einem Katalysator der Formel (I) worin M für TiO, ZrO, HfO, VO, CrO₂, MoO₂, WO₂, MnO₂, ReO₂, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Zn, Cd, Hg, Sn, SnO oder PbO steht; R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für einen Rest stehen, der ausgewählt ist unter H, Alkyl, Aryl, Aralkyl, wobei der Rest teilweise oder vollständig halogeniert sein kann; für ein Anion steht; und für 1 oder 2 steht.

WO 03/085016 A1

BEST AVAILABLE COPY

Herstellung von Polyoxymethylen und dafür geeignete Katalysatoren III

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylen durch Inkontaktbringen einer Formaldehydquelle mit einem Katalysator und einen dafür geeigneten Katalysator.
10 tor.

Das bei der Homopolymerisation von Formaldehyd entstehende Polyoxymethylen ist ein Polymer mit wiederkehrenden CH_2O -Einheiten. Bei der Copolymerisation von Formaldehyd mit cyclischen Ethern oder Formalen sind die CH_2O -Ketten durch Einheiten unterbrochen,
15 die aus den cyclischen Ethern bzw. Formalen stammen. Die Bezeichnung Polyoxymethylen wird im Folgenden sowohl für das Homo- als auch für das Copolymer verwendet.

20 Polyoxymethylen und Verfahren zu dessen Herstellung durch Homo- oder Copolymerisation von Formaldehyd unter Verwendung von Metallkomplexen als Katalysatoren sind bekannt.

So beschreibt die WO 94/09055 die Polymerisation von Trioxan in Anwesenheit von Ytterbiumtriflat. Nachteilig sind dabei die unbefriedigenden Ausbeuten auch bei langen Reaktionsdauern.
25

Die US 3,457,227 beschreibt die Trioxan-Homopolymerisation bzw. -Copolymerisation mit cyclischen Ethern unter Verwendung von Molybdändioxoacetylacetonat als Katalysator. Von Nachteil dabei ist, dass der Katalysator leicht durch Verunreinigungen oder Wasserspuren im Trioxan deaktiviert wird. Das eingesetzte Trioxan muss daher sehr rein sein.
30

35 Die DE 2 226 620 beschreibt die Polymerisation von Formaldehyd mit einem Kupfer-Acetylacetonatkomplex. Auch hier muß praktisch wasserfreies Formaldehyd verwendet werden.

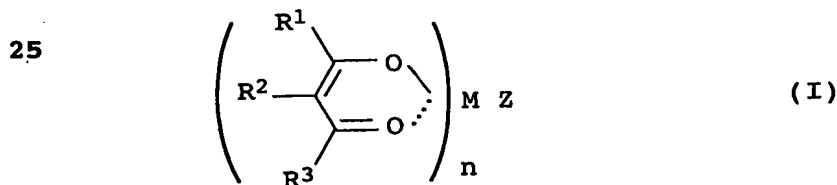
Die US 3,305,529 beschreibt die Homo- und Copolymerisation von Formaldehyd in Anwesenheit von Metalldiketonaten. Die erzielten Ausbeuten sind für ein technisches Verfahren jedoch unbefriedigend.
40

Die DE 727 000 beschreibt die Homopolymerisation von Formaldehyd oder Trioxan bzw. die Copolymerisation mit cyclischen Formalen mit einem Katalysator, der Titanylacetylacetonat und Eisen(II)- und/oder Eisen(III)-Acetylacetonat umfasst. Auch hier sollen die 5 verwendeten Monomere im Wesentlichen wasserfrei sein.

Die bekannten Verfahren weisen lange Induktionszeiten auf, insbesondere, wenn die Formaldehydquelle nicht hochrein ist. Dies kann sogar zum völligen Ausbleiben der Polymerisation führen. Die In-
10 duktionszeit ist die Zeit, die vom Mischen der Formaldehydquelle mit dem Katalysator bis zum "Anspringen" der Polymerisation vergeht. Eine lange Induktionszeit bedeutet lange Verweilzeiten der Reaktanden im Reaktor, was unwirtschaftlich ist.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, ein Verfahren mit niedriger Induktionszeit bereitzustellen, das vorzugsweise gegenüber Verunreinigungen und Wasserspuren in der Formaldehydquelle tolerant ist.

20 Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylen durch Inkontaktbringen einer Formaldehydquelle mit einem Katalysator der Formel I,



30

gelöst, worin

35

M für TiO, ZrO, HfO, VO, CrO₂, MoO₂, WO₂, MnO₂, ReO₂, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Zn, Cd, Hg, Sn, SnO oder PbO steht;

40

R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für einen Rest stehen, der ausgewählt ist unter H, Alkyl, Aryl, Aralkyl, wobei der Rest teilweise oder vollständig halogeniert sein kann;

Z für ein Anion steht; und

n für 1 oder 2 steht.

45

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Katalysator der Formel I. Die folgenden Ausführungen bezüglich des erfindungsgemäßen Verfahrens gelten entsprechend für den erfindungsgemäßen Katalysator, soweit aus dem Kontext nicht anders ersichtlich.

Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung umfasst der Ausdruck "Alkyl" lineare, verzweigte und cyclische Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um C₁-C₂₀-Alkyl-, insbesondere C₁-C₆-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, n-Pentyl und n-Hexyl oder um C₃-C₈-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

Bei den halogenierten Resten handelt es sich vorzugsweise um chlorierte und/oder fluorierte, besonders bevorzugt um fluorierte, insbesondere um perfluorierte Reste, insbesondere Alkylreste.

Aryl steht vorzugsweise für C₆-C₁₄-Aryl, wie Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenantrenyl und insbesondere für Phenyl oder Naphthyl. Die Arylreste können bis zu drei C₁-C₄-Alkylreste tragen.

Aralkyl steht vorzugsweise für C₇-C₂₀-Aralkyl, wie Benzyl oder Phenylethyl. Besonders bevorzugt steht es für Benzyl.

In Formel I steht M bevorzugt für TiO, ZrO, MoO₂, WO₂, Ir oder Pd, besonders bevorzugt für MoO₂ oder WO₂.

R¹, R² und R³ stehen vorzugsweise jeweils unabhängig für C₁-C₆-Alkyl, das teilweise oder vollständig halogeniert, insbesondere fluoriert, sein kann, Phenyl, Benzyl oder Naphthyl.

Besonders bevorzugt stehen R¹ und R³ jeweils unabhängig für Methyl, tert.-Butyl, Trifluormethyl, Heptafluorpropyl, Phenyl oder Naphthyl. R² steht besonders bevorzugt für H oder Methyl.

Besonders bevorzugte Katalysatoren leiten sich von folgenden Diketonen ab: 2,4-Pentandion, 2,2-Dimethyl-3,5-hexandion, 3-Methyl-2,4-pentandion, 4,4-Dimethyl-1-phenyl-1,3-pentandion, 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dion, 4,4,4-Trifluor-1-(2-naphthyl)-1,3-butandion, 1,1,1,5,5,6,6,7,7,7-Decafluor-2,4-heptandion und 1,1,1,5,5,5-Hexafluor-2,4-pentandion.

Z steht für ein Anion, vorzugsweise für ein Anion, das sich von einer Brönstedt-Säure ableitet, deren pK_s-Wert kleiner als der der Essigsäure ist, oder ein nicht-koordinierendes Anion. Der Begriff des "nicht-koordinierenden Anions" ist dem Fachmann bekannt und

bezeichnet Anionen mit einer effektiven Ladungsverteilung über mehrere Atome, so dass keine punktzentrierte Ladung vorliegt.

Z kann, muß aber nicht, Teil der Ligandensphäre des Zentralmetalls sein.

Bevorzugt steht Z für ein Halogenid, Sulfonat der allgemeinen Formel ROSO_2^- , wobei R für Alkyl, teilweise oder vollständig halogeniertes Alkyl oder Aryl steht, wie Trifluormethansulfonat, Benzolsulfonat oder p-Toluolsulfonat, Carboxylat der allgemeinen Formel $\text{R}'\text{COO}^-$, worin R' wie R definiert ist und besonders bevorzugt für vollständig halogeniertes Alkyl, insbesondere für perfluoriertes Alkyl steht, wie Trifluoracetat, komplexes Borat, wie Tetrafluorborat oder Tetraphenylborat, komplexes Phosphat, wie Hexafluorophosphat, komplexes Arsenat, wie Hexafluoroarsenat oder komplexes Antimonat, wie Hexafluoro- oder Hexachloroantimonat. Insbesondere steht Z für Chlorid oder Triflat (Trifluormethansulfonat).

Die Anzahl n der Diketonat-Liganden im Komplex ergibt sich durch die Bedingung der Ladungsneutralität der Struktur der Formel I. Die positive Ladung der Gruppierung M, die sich aus der formalen Oxidationszahl des Zentrametalls abzüglich des Beitrags der gegebenenfalls vorliegenden, zweifach negativ geladenen Oxo-Liganden zusammensetzt, muß durch die Summe der negativen Ladungen des Diketonats (der Diketonate) und von Z kompensiert werden. n steht vorzugsweise für 1.

Der Katalysator I wird vorzugsweise in einer Menge von 1 ppm bis 1 Mol-%, besonders bevorzugt von 5 bis 1000 ppm und insbesondere von 10 bis 500 ppm, bezogen auf die Formaldehydquelle, eingesetzt.

Der Katalysator I wird vorzugsweise vor der Verwendung bei der Polymerisation hergestellt. Die Herstellung erfolgt nach üblichen Verfahren zur Herstellung von Metallkomplexen durch Umsetzung einer Metallverbindung mit den jeweiligen Liganden. Die Einführung der Liganden kann in beliebiger Reihenfolge erfolgen. Vorzugsweise wird eine Metallverbindung, die gegebenenfalls Abgangsgruppen enthält, mit einem Diketonat umgesetzt. Das Diketonat wird in der Regel durch Umsetzung des entsprechenden Diketons mit einer Base gewonnen.

Als Formaldehydquelle wird vorzugsweise Formaldehyd, Trioxan, Tetraoxan oder Paraformaldehyd oder Gemische davon und besonders bevorzugt Formaldehyd oder Trioxan oder Gemische davon eingesetzt. Trioxan, das cyclische Trimer des Formaldehyds, und Para-

5

formaldehyd, ein Oligomer mit 2 bis 100 Formaldehydeinheiten, werden entweder vor dem Einsetzen in die Polymerisationsreaktion depolymerisiert oder vorzugsweise als solche eingesetzt und im Laufe der Reaktion gespalten.

5

Die Formaldehydquelle weist vorzugsweise einen Reinheitsgrad von wenigstens 95 %, besonders bevorzugt von wenigstens 99 % und besonders bevorzugt von wenigstens 99,5 % auf. Insbesondere enthält die Formaldehydquelle maximal 0,002 Gew.-% an Verbindungen mit aktivem Wasserstoff, wie Wasser, Methanol oder Ameisensäure, bezogen auf das Gewicht der Formaldehydquelle. Das erfindungsgemäße Verfahren toleriert jedoch auch Formaldehydquellen mit einem geringeren Reinheitsgrad und einem höheren Gehalt an Verbindungen mit aktivem Wasserstoff.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren kann als Lösungs-, Suspensions-, Gasphasen- oder Massepolymerisation erfolgen.

Bei der Polymerisation in Lösung oder in Suspension wählt man günstigerweise ein im Wesentlichen wasserfreies aprotisches organisches Reaktionsmedium, das unter den Reaktionsbedingungen flüssig ist und weder mit dem Katalysator noch mit der Formaldehydquelle reagiert. Bei der Polymerisation in Lösung soll das Lösungsmittel geeigneterweise außerdem den Katalysator und die Formaldehydquelle lösen und vorzugsweise das gebildete Polyoxymethylen nicht oder nur schlecht lösen. Bei der Suspensionspolymerisation ist auch die Formaldehydquelle nicht im Lösungsmittel löslich, wobei man gegebenenfalls Dispergierhilfsmittel verwendet, um eine bessere Verteilung der Formaldehydquelle im Reaktionsmedium zu erreichen. Vorzugsweise ist das Lösungsmittel ausgewählt unter gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, die teilweise oder vollständig halogeniert sein können, gegebenenfalls substituierten Alicyclen, gegebenenfalls substituierten kondensierten Alicyclen, gegebenenfalls substituierten Aromaten, acyclischen und cyclischen Ethern, Polyetherpolyolen und anderen polar-aprotischen Lösungsmitteln wie Sulfoxiden und Carbonsäurederivaten.

Geeignete aliphatische Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Propan, n-Butan, n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan und n-Decan oder Gemische davon. Geeignete halogenierte Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Dichlorethan oder Trichlorethan. Zu den geeigneten Aromaten zählen Benzol, Toluol, die Xylole, Nitrobenzol, Chlorbenzol und Biphenyl. Geeignete Alicyclen umfassen Cyclopentan, Cyclohexan, Tetralin und Decahydronaphthalin. Geeignete acyclische Ether sind beispielsweise Diethylether, Dipropylether, Diisopropylether, Di-

butylether, Butylmethylether; geeignete cyclische Ether umfassen Tetrahydrofuran und Dioxan. Zu den geeigneten Polyetherpolyolen zählen z.B. Dimethoxyethan und Diethylenglycol. Ein geeignetes Sulfoxid ist beispielsweise Dimethylsulfoxid. Zu den geeigneten Carbonsäurederivaten zählen Dimethylformamid, Ethylacetat, Acrylsäureester und Ethylencarbonat.

Besonders bevorzugte Lösungsmittel sind bei der Lösungspolymerisation unter folgenden ausgewählt: n-Hexan, Cyclohexan, Methylchlorid, Chloroform, Dichlorethan, Trichlorethan, Benzol, Toluol, Nitrobenzol, Chlorbenzol, Dimethoxyethan, Dimethylsulfoxid und Ethylencarbonat. Geeignet sind auch alle Gemische davon. Besonders bevorzugt sind Cyclohexan/Hexan-Gemische.

Bei der Lösungspolymerisation wird die Formaldehydquelle vorzugsweise in einer Konzentration von 20 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 95 Gew.-% und insbesondere von 60 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, eingesetzt. Die Polymerisation in Lösung kann auch als sogenannte Einblaspolymerisation erfolgen. Dabei wird die Formaldehydquelle, insbesondere Formaldehydgas, kontinuierlich in eine Lösung, die den Katalysator enthält, eingeblasen.

Geeignete Reaktionsmedien für die heterogene Suspensionspolymerisation umfassen vorzugsweise geradkettige aliphatische Kohlenwasserstoffe.

Die Polymerisation kann auch in Masse durchgeführt werden, wenn als Formaldehydquelle Trioxan verwendet wird. Trioxan wird dabei als Schmelze eingesetzt; Reaktionstemperatur und Reaktionsdruck werden entsprechend eingestellt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist die Reihenfolge, in der die Formaldehydquelle und der Katalysator I der Reaktionszone zugeführt werden, nicht entscheidend wichtig. Bevorzugt wird jedoch die Formaldehydquelle vorgelegt und der Katalysator hinzugefügt.

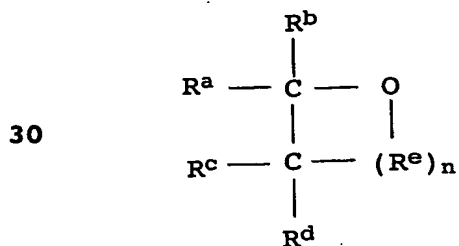
Die Polymerisation erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von -40 bis 150 °C, besonders bevorzugt von 0 bis 150 °C. Die Lösungspolymerisation und die Suspensionspolymerisation erfolgen insbesondere bei 20 bis 100 °C und speziell bei 30 bis 90 °C. Die Massopolymerisation erfolgt vorzugsweise bei einer solchen Temperatur, dass die Formaldehydquelle, speziell Trioxan, und das Polymerisat in geschmolzener Form vorliegen. Insbesondere beträgt die Temperatur in Abhängigkeit vom Druck 60 bis 120 °C, speziell 60 bis 100 °C.

Der Reaktionsdruck beträgt vorzugsweise 0,1 bis 50 bar, besonders 0,5 bis 10 bar und insbesondere 1 bis 7 bar.

Geeignete Reaktionsapparate sind die dem Fachmann für die jeweiligen Polymerisationsarten bzw. Polymerisationsbedingungen als geeignet bekannten Reaktoren.

Die obigen Ausführungen gelten sowohl für die Homopolymerisation der Formaldehydquelle als auch für die Copolymerisation der Formaldehydquelle mit cyclischen Ethern oder Formalen, die nachfolgend auch als Co-Monomere bezeichnet werden.

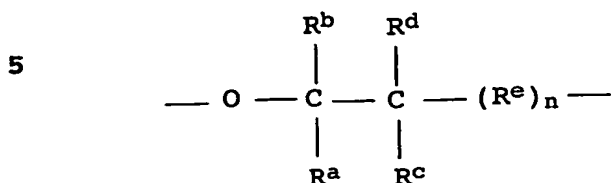
Homopolymeres Polyoxymethylen wird thermisch relativ leicht abgebaut, d.h. zu oligomerem oder monomerem Formaldehyd depolymerisiert. Dies wird auf die Anwesenheit von Halbacetalfunktionen an den Kettenenden des Polyoxymethylens zurückgeführt. Durch Copolymerisation von Formaldehyd mit Comonomeren, wie cyclischen Ethern und/oder Formalen, kann das gebildete Polyoxymethylen stabilisiert werden. Diese Comonomere werden in die Polyoxymethylenkette eingebaut. Bei thermischer Belastung des Polymeren wird die Polyoxymethylenkette solange abgebaut, bis das Kettenende durch eines der oben genannten Comonomere gebildet wird. Diese sind thermisch wesentlich schlechter abbaubar, sodass die Depolymerisation zum Stillstand kommt und das Polymer stabilisiert ist. Geeignete derartige Comonomere sind cyclische Ether, insbesondere solche der Formel



wobei R^a , R^b , R^c und R^d unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für eine gegebenenfalls halogenierte C_1 - C_4 -Alkylgruppe stehen, R^e für eine $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, eine C_1 - C_4 -Alkyl- oder C_1 - C_4 -Haloalkyl-substituierte Methylengruppe oder eine entsprechende Oxymethylengruppe steht und n für eine ganze Zahl von 0 bis 3 steht.

Nur beispielsweise seien Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid, 1,3-Butylenoxid, 1,3-Dioxan, 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxepan als cyclische Ether genannt sowie lineare Oligo- und Polyformale wie Polydioxolan oder Polydioxepan als Comonomere genannt.

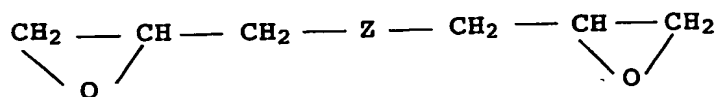
Durch ihre Mitverwendung werden neben den aus der Formaldehydquelle stammenden $-\text{CH}_2\text{O}-$ Wiederholungseinheiten solche der Formel



10

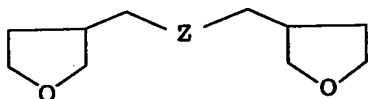
in die erhaltenen Polyoxymethylencopolymere eingebaut.

Wahlweise kann neben einem der vorstehend beschriebenen cyclischen Ether ein drittes Monomer, vorzugsweise eine bifunktionelle Verbindung der Formel



20

und/oder



25

wobei Z eine chemische Bindung, $-\text{O}-$, $-\text{ORO}-$ ($\text{R} = \text{C}_1-\text{C}_8$ -Alkylen oder C_2-C_8 -Cycloalkylen) ist, mitverwendet werden.

30 Bevorzugte Monomere dieser Art sind Ethylendiglycid, Diglycidylether und Diether aus Glycidylen und Formaldehyd, Dioxan oder Trioxan im Molverhältnis 2:1 sowie Diether aus 2 mol Glycidylverbindung und 1 mol eines aliphatischen Diols mit 2 bis 8 C-Atomen wie beispielsweise die Diglycidylether von Ethylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Cyclobutan-1,3-diol, 1,2-Propandiol und Cyclohexan-1,4-diol, nur um einige Beispiele zu nennen.

Besonders bevorzugt verwendet man als Comonomere Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, Tetrahydrofuran, 1,3-Dioxan, 1,4-Dioxan, 40 1,3-Dioxolan und 1,3-Dioxepan, insbesondere 1,3-Dioxepan.

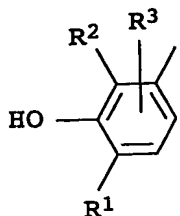
Die Comonomere werden vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,2 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das in der Formaldehydquelle 45 enthaltene Formaldehyd, eingesetzt.

Die Comonomere können entweder gemeinsam mit der Formaldehyd-
quelle vorgelegt werden oder gemeinsam mit der Formaldehydquelle
zu dem vorgelegten Katalysator zugegeben werden. Alternativ kön-
nen sie dem Reaktionsgemisch aus Formaldehydquelle und Katalysa-
tor hinzugefügt werden.

Verwendet man als Comonomere cyclische Ether, so besteht die Ge-
fahr, dass diese, insbesondere wenn sie vor der Verwendung län-
gere Zeit gelagert wurden, Peroxide enthalten. Peroxide verlän-
gern zum einen die Induktionszeit der Polymerisation und verrin-
gern zum anderen aufgrund ihrer oxidativen Wirkung die thermische
Stabilität des gebildeten Polyoxymethylens. Aus diesem Grund
setzt man vorzugsweise cyclische Ether ein, die weniger als
0,0015 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,0005 Gew.-% Per-
oxide, angegeben als Wasserstoffperoxid und bezogen auf die Menge
des eingesetzten cyclischen Ethers, enthalten.

Um den oxidativen Abbau der erhaltenen Polyoxymethylene zu ver-
hindern, setzt man diesen vorzugsweise sterisch gehinderte Phe-
nole als Antioxidationsmittel zu. Als sterisch gehinderte Phenole
eignen sich prinzipiell alle Verbindungen mit phenolischer Struk-
tur, die am phenolischen Ring mindestens eine sterisch anspruchs-
volle Gruppe aufweisen.

Vorzugsweise kommen z.B. Verbindungen der Formel



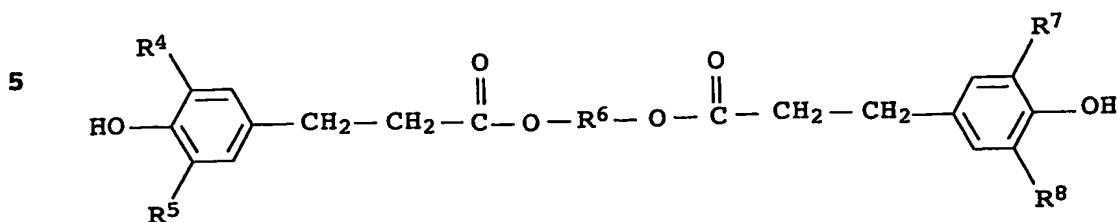
in Betracht, in der R^1 und R^2 für eine Alkylgruppe, eine substi-
tuierte Alkylgruppe oder eine substituierte Triazolgruppe, wobei
die Reste R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und R^3 für
eine Alkylgruppe, eine substituierte Alkylgruppe, eine Alkoxy-
gruppe oder eine substituierte Aminogruppe stehen.

Antioxidantien der genannten Art werden beispielsweise in der
DE-A 27 02 661 (US-A 4,360,617) beschrieben.

Eine weitere Gruppe bevorzugter sterisch gehinderter Phenole lei-
ten sich von substituierten Benzolcarbonsäuren ab, insbesondere
von substituierten Benzolpropionsäuren.

10

Besonders bevorzugte Verbindungen aus dieser Klasse sind Verbindungen der Formel

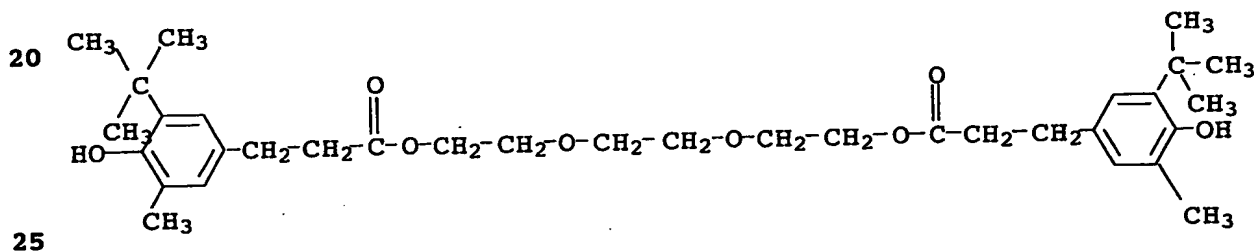


10

wobei R^4 , R^5 , R^7 und R^8 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkylgruppen darstellen, die ihrerseits substituiert sein können (mindestens eine davon ist eine sterisch anspruchsvolle Gruppe) und R^6 einen zweiwertigen aliphatischen Rest mit 1 bis 10 C-Atomen bedeutet,

15 der in der Hauptkette auch C-O-Bindungen aufweisen kann.

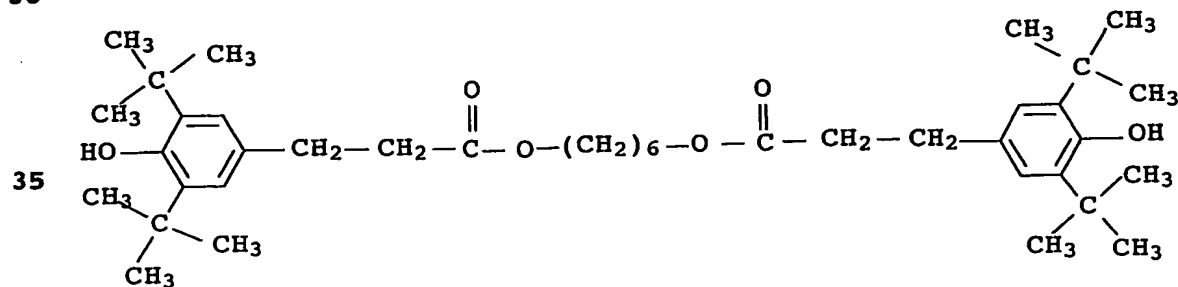
Bevorzugte Verbindungen, die dieser Form entsprechen, sind



(Irganox® 245 der Firma Ciba-Geigy)

und

30



40 (Irganox® 259 der Firma Ciba-Geigy)

Beispielhaft genannt seien insgesamt als sterisch gehinderte Phenole:

45

2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol), 1,6-Hexandiol-bis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (Irganox® 259), Pentaerythrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] und das vorstehend beschriebene Irganox® 245

- 5 Als besonders wirksam und daher vorzugsweise verwendet, haben sich die folgenden Verbindungen erwiesen, 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol), 1,6-Hexandiol-bis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (Irganox® 259), Pentaerythrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat], Distearyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, 10 2,6,7-Trioxa-1-phosphabicyclo-[2.2.2]oct-4-yl-methyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxycinnamat, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-3,5-distearyl-thiotriazylamin, 2-(2'-Hydroxy-3'-hydroxy-3',5'-di-tert.-butylphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-hydroxymethylphenol, 1,3,5-Trime-thyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol, 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.-butylphenol), 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl-dimethylamin und N,N'-Hexamethylen-20 bis-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamid.

- Die sterisch gehinderten Phenole, die einzeln oder als Gemisch eingesetzt werden können, können entweder dem Monomerengemisch oder dem fertigen Polymerisat zugesetzt werden. Im letzteren Fall 25 wird das Polymerisat gegebenenfalls aufgeschmolzen, um eine bessere Dispersion des Antioxydationsmittels zu erzielen.

- Die Antioxydationsmittel werden vorzugsweise in einer Menge von bis zu 2 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,001 bis 2 Gew.-%, insbesondere von 0,005 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des 30 eingesetzten Monomerengemischs bzw. des erhaltenen Polymerisats, eingesetzt.

- Eine andere Möglichkeit zur Stabilisierung des durch Homopolymerisation einer Formaldehydquelle gebildeten Polyoxymethylens ist 35 das "Verschließen" der halbacetalischen Endgruppen, d.h. deren Umsetzung zu Funktionalitäten, die thermisch nicht leicht abgebaut werden. Hierzu wird das Polyoxymethylen beispielsweise mit Carbonsäuren, Carbonsäurehalogeniden, Carbonsäureanhydriden, Carbonaten oder Halbacetalen umgesetzt oder cyanethyliert. 40

- Bei dieser Variante erfolgt die Polyoxymethylen-Stabilisierung in einem sich der Polymerisation anschließenden, separaten Schritt. Die Stabilisierung des Polyoxymethylens durch Copolymerisation 45 mit den Comonomeren, die keinen separaten Schritt erfordert, ist daher bevorzugt.

Nach Beendigung der Polymerisationsreaktion wird der Katalysator vorzugsweise mit einem Desaktivierungsmittel versetzt. Geeignete Desaktivierungsmittel umfassen Ammoniak, aliphatische und aromatische Amine, Alkohole, basische Salze, wie Alkali- und Erdalkalilhydroxide und -carbonate oder Borax und auch Wasser. Anschließend wird der desaktivierte Katalysator und das Desaktivierungsmittel vorzugsweise durch Auswaschen mit Wasser oder einem organischen Lösungsmittel, wie Aceton oder Methylenchlorid, vom Polymerisat getrennt. Da aber der Katalysator I auch in sehr geringen Mengen verwendet werden kann, kann auf die Nachbehandlung des Polyoxymethylens zur Entfernung des Katalysators gegebenenfalls auch verzichtet werden.

Nach Beendigung der Polymerisationsreaktion kann überschüssiges Monomer, das noch in der Reaktionszone vorhanden ist, beispielsweise destillativ, durch Ausblasen mit einem Gasstrom, z.B. Luft oder Stickstoff, durch Lösungsmittelextraktion oder durch Waschen mit einem wässrigen Gemisch, oder mit einem organischen Lösungsmittel, wie Aceton, entfernt werden.

Die Gewinnung des Polyoxymethylens erfolgt in der Regel durch Entfernen des Lösungsmittels bzw. bei der Massepolymerisation durch Abkühlen und gegebenenfalls Granulieren der Schmelze. Eine bevorzugte Aufarbeitung der Massepolymerisation umfasst das Austragen, Abkühlen und Granulieren der Polymerschmelze bei erhöhtem Druck und in Anwesenheit einer Flüssigkeit, insbesondere von Wasser, und ist in der deutschen Patentanmeldung DE-A-100 06 037 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Im erfindungsgemäßen Verfahren erzielt man Induktionszeiten, die im für technische Anwendungen optimalen Bereich von einigen Sekunden bis wenige Minuten liegen. Gleichzeitig ist die dafür benötigte Katalysatormenge gering. Das erfindungsgemäß herstellbare Polyoxymethylen weist zahlenmittlere Molmassen M_n von deutlich über 10.000 g/mol auf. Vorzugsweise beträgt die zahlenmittlere Molmasse M_n wenigstens 10.000 g/mol, besonders bevorzugt wenigstens 12.000 g/mol. Die gewichtsmittlere Molmasse beträgt bevorzugt wenigstens 40.000 g/mol, besonders bevorzugt wenigstens 50.000 g/mol. Der Polydispersitätsindex PDI (M_w/M_n) beträgt vorzugsweise weniger als 8, besonders bevorzugt weniger als 7.

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher veranschaulichen.

1. Synthese der Katalysatoren

13

1.1 Synthese von $\text{MoO}_2(\text{diketonat})\text{Cl}$ ($\text{Z}^1 = \text{Cl}$)

0,5 mmol des in Tabelle 1 angegebenen Diketons wurden in 2,0 ml Ethanol gelöst, mit 0,5 mmol Natriumethanolat in 1,2 ml Ethanol
5 gemischt und 10 min bei 50 °C geschüttelt. Anschließend wurde das Ethanol unter vermindertem Druck bei dieser Temperatur abgedampft und Tetrahydrofuran hinzugefügt. Das Tetrahydrofuran wurde ebenfalls abgedampft und durch frisches ersetzt. Dieser Schritt wurde
1x wiederholt. Die erhaltene Natriumdiketonatlösung wurde auf -5
10 °C abgekühlt und mit 0,5 mmol MoO_2Cl_2 in 2 ml Tetrahydrofuran versetzt. Nach 20 min wurde die Temperatur auf 24 °C erhöht. Nach dem Sedimentieren des dabei entstandenen Niederschlags wurden vom Überstand 1,750 ml abgetrennt, das Lösungsmittel unter verminder-
tem Druck entfernt und durch 1,75 ml Trichlorethan ersetzt. Das
15 Trichlorethan wurde ebenfalls entfernt und durch frisches ersetzt. Dieser Schritt wurde 1x wiederholt. Die auf diese Weise erhaltene Lösung wurde in der Polymerisationsreaktion eingesetzt.

1.2 Synthese von $\text{MoO}_2(\text{diketonat})\text{OSO}_2\text{CF}_3$ ($\text{Z}^2 = \text{OSO}_2\text{CF}_3$)

20

Die Durchführung erfolgte bis zur Sedimentation des gebildeten Niederschlags wie in Beispiel 1.1 beschrieben.

Vom Überstand wurden 1,750 ml abgetrennt und mit 0,218 mmol Silbertriflat in 1,75 ml Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur ver-
25 setzt. Der entstandene Niederschlag wurde abgetrennt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und 1,75 ml Trichlorethan hinzugefügt. Das Trichlorethan wurde ebenfalls entfernt und durch frisches ersetzt. Dieser Schritt wurde 1x wiederholt.
30 Die so erhaltene Lösung wurde in der Polymerisationsreaktion eingesetzt.

Folgende Diketone wurden zur Katalysatorsynthese eingesetzt:

2,4-Pentandion, 2,2-Dimethyl-3,5-hexandion, 3-Methyl-2,4-pentan-
35 dion, 4,4-Dimethyl-1-phenyl-1,3-pentandion, 2,2,6,6-Tetramethylheptan-3,5-dion, 4,4,4-Trifluor-1-(2-naphthyl)-1,3-butandion, 1,1,1,5,5,6,6,7,7,7-Decafluor-2,4-heptandion und 1,1,1,5,5,5-Hexafluor-2,4-pentandion.

40 2. Polymerisation

2.1 Polymerisation in Substanz

2 ml flüssiges Trioxan und 200 µl Butandiolformal wurden bei 80 °C
45 mit 100 µl der Katalysatorlösung aus 1.1 bzw. 1.2 versetzt. Die Zeit zwischen Zugabe des Katalysators und der einsetzenden Trübung wurde als Induktionszeit gemessen. Der Umsatz war im Wesent-

14

lichen quantitativ und das Polymer wurde als Feststoff gewonnen. In der nachfolgenden Tabelle sind die gemessenen Induktionszeiten sowie die zahlenmittlere und gewichtsmittlere Molmasse des erhaltenen Polyoxymethylens und der Polydispersitätsindex ($PDI = M_w / M_n$) aufgeführt.

Tabelle 1

		Induktionszeit [s]		M_n [kg/mol]		M_w [kg/mol]		PDI	
		Z^1	Z^2	Z^1	Z^2	Z^1	Z^2	Z^1	Z^2
10	Diketonat $R^1(CO)CR^2(CO)R^3$								
	Me/H/Me	53	32	17,3	15,7	95	75	5,5	4,8
	Me/H/t-Bu	-	34	-	10,8	-	67	-	6,2
15	t-Bu/Me/Me	217	28	10,2	15,8	71	81	7,0	5,1
	t-Bu/H/Ph	513	5	16,1	16,7	51	65	5,7	4,1
	t-Bu/H/t-Bu	-	12	-	16,4	-	67	-	4,1
	CF_3 /H/Naph	421	33	15,1	13,5	100	86	6,6	6,4
20	CF_3 /H/ C_3F_7	127	24	15,6	13,0	102	60	6,5	4,6
	CF_3 /H/ CF_3	142	5	15,5	14,6	57	58	5,0	2,0

 $Z^1=Cl$ $Z^2=OSO_2CF_3$

Me=Methyl

t-Bu=tert-Butyl

Ph=Phenyl

Naph=2-Naphthyl

25 2.2 Lösungspolymerisation

Man legte 1200 μ l eines Lösungsmittels oder eines binären Lösungsmittelgemischs (Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische sind in der nachfolgenden Tabelle 2 aufgeführt) vor und fügte 2 ml flüssiges Trioxan und 60 μ l Butandiolformal bei 80 °C hinzu. Zu der Reaktionslösung gab man 0,015 μ l 2,2,6,6-Tetramethylheptadionmolybdändioxotrifluormethylsulfonat in Trichlorethan. Die Zeit zwischen Zugabe der Katalysatorlösung und Trübung wurde als Induktionszeit gemessen. Nach Entfernen des Lösungsmittels durch Filtration oder Verdampfen wurde das Produkt als Feststoff isoliert und mit Aceton und/oder wässr. Natriumcarbonat gewaschen. In Tabelle 2 sind die gemessenen Induktionszeiten sowie die zahlenmittlere und gewichtsmittlere Molmasse des erhaltenen Polyoxymethylens und der Polydispersitätsindex aufgeführt.

40

45

Tabelle 2

Versuch Nr.	Lösungsmittel [μ l]				Induk- tions- zeit [min]	M_n [kg/ mol]	M_w [kg/ mol]	PDI
	Hexan	CH ¹	To- luol	Tri ²				
5								
1	1200				0,18	11	59	5,4
2	800	400			0,36	9,8	55	5,6
3	800		400		1,8	12,5	51	4,1
4	800			400	4,5	14,5	64	4,4
10								
5	400	800			0,14	15,8	76	4,8
6	400		800		0,6	10,5	43,9	4,2
7	400			800	1	12,6	74	5,9
8		1200			0,5	16,1	80	5,0
15								
9		800	400		1,8	9,4	55	5,9
10		800		400	2,1	16,3	74	4,5
11		400	800		0,6	11	40,7	3,7
12		400		800	4	15,7	93	5,9
20								
13			1200		1	13,6	44,8	3,3
14			800	400	1,4	11	39,2	3,6
15			400	800	6,3	11,6	44,5	3,8
16				1200	28	11	45,3	4,1

25 CH¹= Cyclohexan
Tri²= 1,1,1-Trichlorethan

3. Vergleichsversuche

30 3.1 Herstellung von MoO₂(diketonat)₂

0,35 mmol Natriumethanolat wurden in 1,2 ml Ethanol gelöst, mit 0,35 mmol des in Tabelle 3 angegebenen Diketons in 2,0 ml Ethanol versetzt und 10 min bei 50 °C geschüttelt. Anschließend wurde das Ethanol unter vermindertem Druck bei dieser Temperatur entfernt und Tetrahydrofuran hinzugefügt. Das Tetrahydrofuran wurde ebenfalls entfernt und durch frisches ersetzt. Dieser Schritt wurde 1x wiederholt. Die erhaltene Natriumdiketonatlösung wurde auf -5 °C abgekühlt und mit 0,16 mmol MoO₂Cl₂ in 2 ml Tetrahydrofuran versetzt. Nach 20 min wurde die Temperatur auf 64 °C erhöht. Nach dem Sedimentieren des entstandenen Niederschlags wurde der Überstand dekantiert und filtriert. Das Tetrahydrofuran wurde unter vermindertem Druck entfernt und durch Trichlorethan ersetzt. Das Trichlorethan wurde ebenfalls entfernt und durch frisches ersetzt. Dieser Schritt wurde 1x wiederholt. Die auf diese Weise erhaltene Lösung wurde in der Polymerisationsreaktion eingesetzt.

16

3.2 Polymerisation in Substanz mit dem Katalysator aus 3.1

2 bis 2,5 ml Trioxan und 200 bis 250 µl Butandiolformal wurden bei 80 °C mit 100 bis 200 µl der Katalysatorlösung aus 3.1 versetzt.

- 5 Die Zeit zwischen der Zugabe der Katalysatorlösung und der einsetzenden Trübung wurde als Induktionszeit gemessen. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 2.1 beschrieben. In der nachfolgenden Tabelle 3 sind die gemessenen Induktionszeiten, die Ausbeute und die zahlenmittlere bzw. gewichtsmittlere Molmasse des erhaltenen
- 10 Polyoxymethylens sowie der Polydispersitätsindex aufgeführt.

Tabelle 3

	Diketonat R ¹ (CO)CR ² (CO)R ³	Induktions- zeit [min]	M _n [kg/ mol]	M _w [kg/ mol]	PDI	Ausbeute [%]
15	Me/H/Me	1,5	13,6	47,1	3,5	100
	tBuPh/H/MeOPh	10	14,2	56,0	3,9	-
	Me/Me/Me	5	8,4	73,3	8,7	-
	Ph/H/C ₁₇ H ₃₅	40	3,2	8,8	2,8	52
20	Ph/H/Ph	5-20	5,6	19,2	3,4	95-100
	t-Bu/H/t-Bu	15	13,7	70,2	5,1	95
	Ph/H/t-Bu	-	-	-	-	-
	CF ₃ /H/Naph	(1)*-10	6,8	39,2	5,8	87-91
25			15,6*	53,7*	3,4*	

* enthält MoO₂(CF₃(CO)CH(CO)C-Naphthyl)Cl

"-" : keine Polymerbildung

- 30 Wie der Vergleich der Tabellen 1 und 2 mit Tabelle 3 zeigt, ergeben die erfindungsgemäßen Katalysatoren kürzere Induktionszeiten als diejenigen des Standes der Technik.

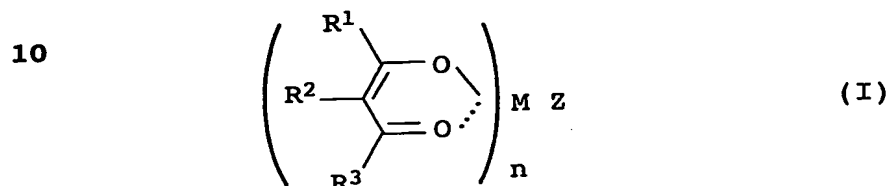
35

40

45

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylen durch Inkontaktbringen einer Formaldehydquelle mit einem Katalysator der Formel I



15 worin

M für TiO, ZrO, HfO, VO, CrO₂, MoO₂, WO₂, MnO₂, ReO₂, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Zn, Cd, Hg, Sn, SnO oder PbO steht;

25 R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für einen Rest stehen, der ausgewählt ist unter H, Alkyl, Aryl, Aralkyl, wobei der Rest teilweise oder vollständig halogeniert sein kann;

Z für ein Anion steht; und

n für 1 oder 2 steht.

- 30 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei

M für MoO₂ oder für WO₂ steht.

- 35 3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei

R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für H, C₁-C₆-Alkyl, das teilweise oder vollständig halogeniert sein kann, Phenyl, Benzyl oder Naphthyl stehen.

- 40 4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei R¹ und R³ unabhängig voneinander für Methyl, tert-Butyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl, Phenyl oder Naphthyl stehen.

18

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei R^2 für H oder Methyl steht.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei

5 Z für ein Halogenid, Sulfonat der Formel OSO_2R , worin R für Alkyl, teilweise oder vollständig halogeniertes Alkyl oder Aryl steht, komplexes Borat, komplexes Phosphat, komplexes Arsenat oder komplexes Antimonat steht.

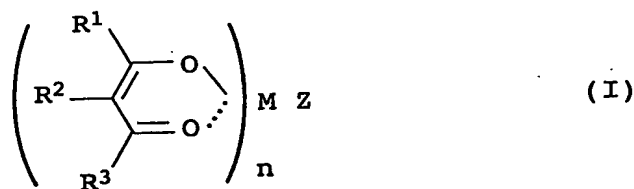
10 7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei

 Z für OSO_2CF_3 oder Chlorid steht.

15 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es sich bei der Formaldehydquelle um Formaldehyd, Trioxan oder Paraformaldehyd handelt.

9. Katalysator der Formel I,

20



25

worin

30 M für TiO , ZrO , HfO , VO , CrO_2 , MoO_2 , WO_2 , MnO_2 , ReO_2 , Fe , Ru , Co , Rh , Ir , Ni , Pd , Pt , Cu , Zn , Cd , Hg , Sn , SnO oder PbO steht;

35

R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für einen Rest stehen, der ausgewählt ist unter H, Alkyl, Aryl, Aralkyl, wobei der Rest teilweise oder vollständig halogeniert sein kann;

Z für ein Anion steht; und

40

n für 1 oder 2 steht.

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/03744

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G2/08 C08G2/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>P. F. R. EWINGS ET AL.: "Derivatives of Divalent Germanium, Tin, and Lead. Part V. Bis-(pentane-2,4-dionato)-, Bis(1,1,1-trifluoropentane-2,4-dionato)-, and Bis(1,1,1,5,5,5-hexafluoropentane-2,4-dionato)-tin(II)" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, DALTON TRANSACTIONS: INORGANIC CHEMISTRY, 1975, pages 821-826, XP009013515 table 1</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p>	9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 July 2003

Date of mailing of the international search report

29/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lanz, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/03744

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	K. D. BOS, H. A. BUDDING, E. J. BULTEN, J. G. NOLTES: "Tin(II) bis(1,3-diketonates) and tin(II) 1,3-diketonate chlorides" INORGANIC AND NUCLEAR CHEMISTRY LETTERS, vol. 9, no. 9, 1973, pages 961-963, XP009013578 page 962	9
X	R. ALLMANN ET AL.: "Die Struktur der Quecksilberverbindungen des Acetylacetons und Dipivaloylmethans" CHEMISCHE BERICHTE, vol. 105, 1972, pages 3067-3077, XP009013943 page 3075 -page 3077	9
X	C. BONHOMME ET AL.: "Studies of mercurated derivatives of acetylacetone and ethyl acetoacetate by solid state nuclear magnetic resonance and vibrational spectroscopies" INORGANIC CHIMICA ACTA, vol. 230, 1995, pages 85-95, XP009013817 page 86	9
A	US 3 457 227 A (KENNEDY CARL D) 22 July 1969 (1969-07-22) cited in the application the whole document	1-9
A	DE 12 42 873 B (TENNECO CHEM) 22 June 1967 (1967-06-22) cited in the application the whole document & US 3 305 529 A 21 February 1967 (1967-02-21)	1-9
A	DE 19 01 953 A (CELANESE CORP) 11 September 1969 (1969-09-11) cited in the application the whole document & BE 727 000 A 17 July 1969 (1969-07-17)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/03744

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3457227	A	22-07-1969	NONE	
DE 1242873	B	22-06-1967	US 3219630 A	23-11-1965
			US 3216972 A	09-11-1965
			US 3305529 A	21-02-1967
			DE 1520058 A1	16-04-1970
			FR 1398747 A	14-05-1965
			GB 1018282 A	26-01-1966
			GB 1037777 A	03-08-1966
			NL 135961 C	
			NL 298169 A	
			SE 307854 B	20-01-1969
			US 3193532 A	06-07-1965
DE 1901953	A	11-09-1969	BE 727000 A	17-07-1969
			DE 1901953 A1	11-09-1969
			FR 2000345 A5	05-09-1969
			GB 1202683 A	19-08-1970
			LU 57791 A1	13-05-1969
			NL 6900768 A	21-07-1969
			US 3506615 A	14-04-1970

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03744

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G2/08 C08G2/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	P. F. R. EWINGS ET AL.: "Derivatives of Divalent Germanium, Tin, and Lead. Part V. Bis-(pentane-2,4-dionato)-, Bis(1,1,1-trifluoropentane-2,4-dionato)-, and Bis(1,1,1,5,5,5-hexafluoropentane-2,4-dionato)-tin(II)" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, DALTON TRANSACTIONS: INORGANIC CHEMISTRY, 1975, Seiten 821-826, XP009013515 Tabelle 1 --- -/-	9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung befragt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Juli 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/07/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lanz, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	K. D. BOS, H. A. BUDDING, E. J. BULTEN, J. G. NOLTES: "Tin(II) bis(1,3-diketonates) and tin(II) 1,3-diketonate chlorides" INORGANIC AND NUCLEAR CHEMISTRY LETTERS, Bd. 9, Nr. 9, 1973, Seiten 961-963, XP009013578 Seite 962	9
X	R. ALLMANN ET AL.: "Die Struktur der Quecksilberverbindungen des Acetylacetons und Dipivaloylmethans" CHEMISCHE BERICHTE, Bd. 105, 1972, Seiten 3067-3077, XP009013943 Seite 3075 -Seite 3077	9
X	C. BONHOMME ET AL.: "Studies of mercurated derivatives of acetylacetone and ethyl acetoacetate by solid state nuclear magnetic resonance and vibrational spectroscopies" INORGANIC CHIMICA ACTA, Bd. 230, 1995, Seiten 85-95, XP009013817 Seite 86	9
A	US 3 457 227 A (KENNEDY CARL D) 22. Juli 1969 (1969-07-22) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-9
A	DE 12 42 873 B (TENNECO CHEM) 22. Juni 1967 (1967-06-22) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument & US 3 305 529 A 21. Februar 1967 (1967-02-21)	1-9
A	DE 19 01 953 A (CELANESE CORP) 11. September 1969 (1969-09-11) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument & BE 727 000 A 17. Juli 1969 (1969-07-17)	1-9

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/03744

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3457227	A	22-07-1969	KEINE
DE 1242873	B	22-06-1967	US 3219630 A 23-11-1965
			US 3216972 A 09-11-1965
			US 3305529 A 21-02-1967
			DE 1520058 A1 16-04-1970
			FR 1398747 A 14-05-1965
			GB 1018282 A 26-01-1966
			GB 1037777 A 03-08-1966
			NL 135961 C
			NL 298169 A
			SE 307854 B 20-01-1969
			US 3193532 A 06-07-1965
DE 1901953	A	11-09-1969	BE 727000 A 17-07-1969
			DE 1901953 A1 11-09-1969
			FR 2000345 A5 05-09-1969
			GB 1202683 A 19-08-1970
			LU 57791 A1 13-05-1969
			NL 6900768 A 21-07-1969
			US 3506615 A 14-04-1970

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.